

PG

DAH-SCT-21US

AN

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-130034

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月19日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
C 0 3 C 3/091		C 0 3 C 3/091
G 0 2 F 1/1333	5 0 0	G 0 2 F 1/1333 5 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-298101

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 10月22日

(71) 出願人 000232243

日本電気硝子株式会社

滋賀県大津市晴嵐 2 丁目 7 番 1 号

(72) 発明者 中 淳

滋賀県大津市晴嵐 2 丁目 7 番 1 号 日本電

気硝子株式会社内

(72) 発明者 山本 茂

滋賀県大津市晴嵐 2 丁目 7 番 1 号 日本電

気硝子株式会社内

(54) 【発明の名称】 無アルカリガラス及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性に優れ、しかも表示欠陥となる泡が存在せず、液晶ディスプレイ用透明ガラス基板として好適な無アルカリガラスを提供する。

【解決手段】 重量百分率で SiO<sub>2</sub> 40~70%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6~25%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5~20%、MgO 0~10%、CaO 0~15%、BaO 0~30%、SrO 0~10%、ZnO 0~10%、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.05~2%、SnO<sub>2</sub> 0.05~2%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないことを特徴とする。

Copied from SCT-20US

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量百分率でSiO<sub>2</sub> 40～70%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6～25%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5～20%、MgO 0～10%、CaO 0～15%、BaO 0～30%、SrO 0～10%、ZnO 0～10%、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.05～2%、SnO<sub>2</sub> 0.05～2%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないことを特徴とする無アルカリガラス。

【請求項2】 重量百分率でSiO<sub>2</sub> 40～70%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6～25%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5～20%、MgO 0～10%、CaO 0～15%、BaO 0～30%、SrO 0～10%、ZnO 0～10%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないガラスとなるように調合したガラス原料調合物を溶融した後、成形する無アルカリガラスの製造方法において、ガラス原料調合物に清澄剤としてAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を0.05～2重量%及びSnO<sub>2</sub>を0.05～2重量%添加することを特徴とする無アルカリガラスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、無アルカリガラス、特に液晶ディスプレイ用透明ガラス基板として使用される無アルカリガラスとその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、液晶ディスプレイ等の透明ガラス基板として、種々の無アルカリガラスが提案されており、本出願人も特開昭63-74935号においてSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-BaO系の無アルカリガラスを提案している。

【0003】ところでディスプレイ用途に用いられる無アルカリガラスには、耐熱性、耐薬品性等の特性の他に、表示欠陥となる泡のないことが要求される。

【0004】泡のないガラスを得るためには、ガラス化反応時から均質化溶融時にかけての温度域で清澄ガスを発生する清澄剤を使用することが重要である。つまりガラスの清澄は、ガラス化反応時に発生するガスを清澄ガスによってガラス融液中から追い出し、さらに均質化溶融時に残った微小な泡を再び発生させた清澄ガスによって泡径を大きくして浮上させて除去する。液晶ディスプレイ用ガラス基板に使用されるような無アルカリガラスの場合、ガラス融液の粘度が高いため、アルカリ成分を含有するガラスに比べて溶融がより高温で行われる。このため、清澄剤には幅広い温度域(1200～1600℃程度)で清澄ガスを発生することができるAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が広く使用されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】近年、液晶ディスプレイの製造工程において問題となるガラスの熱収縮や熱変形を起り難くするために、ガラス基板に要求される耐熱性が益々高くなってきており、より高い歪点を有する

ガラスの開発が進められている。

【0006】しかしながら歪点が高くなるとガラスの粘度が上昇するため、より高温(1600℃以上)で溶融しなければならなくなる。この用途においては、先記したように清澄剤として高温で作用するAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が広く使用されているが、1600℃以上の高温での溶融になると、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のみの使用では清澄効果が十分でなく、泡のないガラスを得ることが難しくなる。

【0007】本発明の目的は、耐熱性に優れ、しかも表示欠陥となる泡が存在せず、液晶ディスプレイ用透明ガラス基板として好適な無アルカリガラスとその製造方法を提供することである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本出願人は、種々の実験を行った結果、清澄剤としてAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とともにSnO<sub>2</sub>を併用することによって上記目的が達成できることを見だし、本発明として提案するものである。

【0009】即ち、本発明の無アルカリガラスは、重量百分率でSiO<sub>2</sub> 40～70%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6～25%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5～20%、MgO 0～10%、CaO 0～15%、BaO 0～30%、SrO 0～10%、ZnO 0～10%、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.05～2%、SnO<sub>2</sub> 0.05～2%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないことを特徴とする。

【0010】また本発明の無アルカリガラスの製造方法は、重量百分率でSiO<sub>2</sub> 40～70%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6～25%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5～20%、MgO 0～10%、CaO 0～15%、BaO 0～30%、SrO 0～10%、ZnO 0～10%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないガラスとなるように調合したガラス原料調合物を溶融した後、成形する無アルカリガラスの製造方法において、ガラス原料調合物に清澄剤としてAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を0.05～2重量%及びSnO<sub>2</sub>を0.05～2重量%添加することを特徴とする。

## 【0011】

【作用】本発明において使用するAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とSnO<sub>2</sub>は、1200℃以上の温度域でAsイオンとSnイオンの価数変化による化学反応により多量の酸素ガスを発生する。As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は1200～1600℃の広い温度域で酸素ガスを多量に発生する。またSnO<sub>2</sub>は1400℃以上の温度域で多量の酸素ガスを発生するが、特に1600℃以上の高温域でも十分な酸素ガスを発生する。従って、清澄剤としてAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とSnO<sub>2</sub>を併用することにより、比較的低温で起こるガラス化反応時から高温の均質化溶融時にかけての広い温度域で高い清澄効果が得られるため、表示欠陥となる泡が存在しない無アルカリガラスを得ることができる。

【0012】次に、本発明の無アルカリガラスの製造方法を述べる。

【0013】まず、所望の組成を有するガラスとなるようにガラス原料調合物を用意する。ガラスの組成範囲及びその限定理由を以下に述べる。

【0014】 $\text{SiO}_2$  はガラスのネットワークとなる成分であり、その含有量は40～70%、好ましくは45～65%である。 $\text{SiO}_2$  が40%より少ないと耐薬品性が悪化するとともに、歪点が低くなって耐熱性が悪くなり、70%より多いと高温粘度が大きくなって溶解性が悪くなるとともに、クリストバライトの失透物が析出し易くなる。

【0015】 $\text{Al}_2\text{O}_3$  はガラスの耐熱性、耐失透性を高める成分であり、その含有量は6～25%、好ましくは10～20%である。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が6%より少ないと失透温度が著しく上昇してガラス中に失透が生じ易くなり、25%より多いと耐酸性、特に耐バッファードフッ酸性が低下してガラス基板表面に白濁が生じ易くなる。

【0016】 $\text{B}_2\text{O}_3$  は融剤として働き、粘性を下げて溶解を容易にする成分であり、その含有量は5～20%、好ましくは6～15%である。 $\text{B}_2\text{O}_3$  が5%より少ないと融剤としての効果が不十分となり、20%より多いと耐塩酸性が低下するとともに、歪点が低下して耐熱性が悪化する。

【0017】 $\text{MgO}$  は歪点を下げずに高温粘度を下げてガラスの溶解を容易にする成分であり、その含有量は0～10%、好ましくは0～7%である。 $\text{MgO}$  が10%より多いとガラスの耐バッファードフッ酸性が著しく低下する。 $\text{CaO}$  も $\text{MgO}$  と同様の働きをし、その含有量は0～15%、好ましくは0～10%である。 $\text{CaO}$  が15%より多いとガラスの耐バッファードフッ酸性が著しく低下する。 $\text{BaO}$  はガラスの耐薬品性を向上させるとともに失透性を改善する成分であり、その含有量は0～30%、好ましくは0～20%である。 $\text{BaO}$  が30%より多いと歪点が低下して耐熱性が悪くなる。 $\text{SrO}$  は $\text{BaO}$  と同様の効果があり、その含有量は0～10%、好ましくは0～7%である。 $\text{SrO}$  が10%より多いと失透性が増すため好ましくない。 $\text{ZnO}$  は耐バッファードフッ酸性を改善するとともに失透性を改善する成分であり、その含有量は0～10%、好ましくは0～7%である。 $\text{ZnO}$  が10%より多いと逆にガラスが失透し易くなり、また歪点が低下して耐熱性が得られなくなる。なお $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$  及び $\text{ZnO}$  の含量が5%より少ないと高温粘度が高くなって溶解性が

悪化するとともに、ガラスが失透し易くなり、30%より多いと耐熱性及び耐酸性が悪くなり好ましくない。

【0018】また上記成分の他に、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等を含量で5%まで添加することができる。

【0019】さらにガラス原料調合物に清澄剤として $\text{As}_2\text{O}_3$  と $\text{SnO}_2$  を添加する。 $\text{As}_2\text{O}_3$  と $\text{SnO}_2$  の含有量は、それぞれ0.05～2重量%である。その理由は、 $\text{As}_2\text{O}_3$  が0.05%より少ないとガラス化反応時に発生したガスを追い出し難くなり、また $\text{SnO}_2$  が0.05%より少ないと均質化溶解時にガラス融液中に残った泡を除去し難くなる。一方、これらの成分が各々2%より多いと揮発量が増えてガラスが変質し易くなる。また $\text{SnO}_2$  が2%より多いと溶解装置に用いられる白金合金の劣化を引き起こすおそれもある。

【0020】続いて調合したガラス原料を溶解する。ガラス原料を加熱していくとまずガラス化反応が起こるが、このとき $\text{As}_2\text{O}_3$  の価数変化による化学反応によって多量の酸素ガスが発生し、ガラス化反応時に発生したガスが融液中から追い出される。さらに高温の均質化溶解時には、 $\text{As}_2\text{O}_3$  と $\text{SnO}_2$  の価数変化による化学反応で多量の酸素ガスが発生してガラス融液中に残存する微小な泡が除去される。

【0021】その後、溶解ガラスを所望の形状に成形する。ディスプレイ用途に使用する場合、フュージョン法、ダウンドロー法、フロート法、ロールアウト法等の方法を用いて薄板状に成形する。

【0022】このようにして、重量百分率で $\text{SiO}_2$  40～70%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  6～25%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  5～20%、 $\text{MgO}$  0～10%、 $\text{CaO}$  0～15%、 $\text{BaO}$  0～30%、 $\text{SrO}$  0～10%、 $\text{ZnO}$  0～10%、 $\text{As}_2\text{O}_3$  0.05～2%、 $\text{SnO}_2$  0.05～2%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しない本発明の無アルカリガラスを得ることができる。

【0023】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を説明する。

【0024】表1及び表2は、本発明の方法により得られる無アルカリガラスの実施例（試料No. 1～5）及び比較例（試料No. 6、7）を示している。

【0025】

【表1】

5		6				
試料No.		1	2	3	4	5
ガラス組成 (重量%)	SiO <sub>2</sub>	54.5	55.0	58.8	62.5	64.5
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.9	20.8	16.5	18.0	20.0
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.2	6.8	9.0	7.5	5.0
	MgO	—	0.5	—	5.0	0.3
	CaO	3.0	3.2	2.1	—	5.8
	BaO	1.5	0.5	3.5	1.0	0.5
	SrO	8.8	9.9	6.5	0.7	0.4
	ZnO	—	0.5	0.5	2.5	—
	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.9	1.5	1.2	1.3	1.7
	SnO <sub>2</sub>	1.2	1.3	0.8	1.5	1.8
	清 澄 性	○	○	○	○	○
歪 点 (℃)		679	701	678	689	715
耐薬品性						
耐 塩 酸 性		○	○	○	○	○
耐バフファードフッ酸		○	○	○	○	○

【0026】

【表2】

試料No.		6	7
ガラス組成 (重量%)	SiO <sub>2</sub>	54.5	54.8
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.8	20.4
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.9	11.0
	MgO	—	—
	CaO	3.1	3.1
	BaO	1.8	1.8
	SrO	8.9	8.9
	ZnO	—	—
	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.9	—
	SnO <sub>2</sub>	—	—
清 澄 性		△	×
歪 点 (℃)		677	678
耐薬品性			
耐 塩 酸 性		○	○
耐バフファードフッ酸		○	○

【0027】各試料は次のようにして調製した。

【0028】表の組成を有するようにガラス原料を調査し、電気炉にて1600℃で0.5時間熔融した。次いで、熔融ガラスをカーボン台上に流しだし、徐冷した

\*後、ガラス中に残存している泡の個数を計数し、ガラス100g中の泡が1000個を越えるものを×、101～1000個のものを△、100個以下のものを○で表した。

【0029】またこれらのガラス原料調合物を電気炉にて1600～1650℃で16～24時間熔融し、成型して試料を得た。このようにして得られた各試料について、歪点及び耐薬品性を評価した。

【0030】結果を表に示す。

【0031】表から明らかなように、本発明の実施例であるNo. 1～5の各試料は、清澄性に優れていた。また歪点が高く耐熱性が良好であり、耐薬品性にも優れていた。一方、比較例である試料No. 6は、耐熱性、耐薬品性とも良好であったが、SnO<sub>2</sub>を添加していないために清澄性が不十分であった。試料No. 7は、清澄剤を含んでいないために、清澄性が極めて悪かった。

【0032】なお歪点は、ASTM C336-71の方法に基づいて測定した。耐薬品性は、耐塩酸性について各試料を80℃に保持された10重量%塩酸水溶液に24時間浸漬した後、ガラス基板の表面状態を観察することによって評価し、ガラス基板表面の変色したものを×、全く変色のないものを○で示した。また耐バフファードフッ酸性は、各試料を20℃に保持された38.7重量%フッ化アンモニウムと1.6重量%フッ酸からなるバフファードフッ酸に30分間浸漬した後、ガラス基板の表面状態を観察することによって評価し、ガラス基板表面が白濁したものを×、全く変化しなかったものを○で示した。

\* 50

## 【0033】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の方法によれば、清澄剤として  $As_2O_3$  と  $SnO_2$  を併用するために清澄性に優れ、表示欠陥となる泡が存在しない無アルカリガラスを製造することが可能である。

【0034】また、本発明の無アルカリガラスは、表示欠陥となる泡がなく、かつ優れた耐熱性、耐薬品性を有しており、特に液晶ディスプレイ用透明ガラス基板として好適である。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**